研 究

大気雰囲気中でのマイクロ波加熱によるマグネタイトの還元挙動
—電磁反応場における粒子挙動—高山 定次^{☆1}, Guido Link^{☆2}, Manfred Thumm^{☆2}, 松原 章浩^{☆1}, 佐藤 元泰^{☆1},
佐野 三郎^{☆3}, 巻野勇喜雄^{☆4}^{☆1} 自然科学研究機構 核融合科学研究所 連携研究推進センター, 〒 509-5292 土岐市下石町 322-6.^{☆2} Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P.O.Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany.^{☆3}(独) 産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門, 〒 463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.^{☆4} 大阪大学 接合科学研究所, 〒 567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Reduction of Magnetite in Air by Use of Microwave Heating

Sadatsugu Takayama^{☆1}, Guido Link^{☆2}, Manfred Thumm^{☆2}, Akihiro Matsubara^{☆1}, Motoyasu Sato^{☆1},
Saburo Sano^{☆3} and Yukio Makino^{☆4}^{☆1} National Institute for Fusion Science, 322-6 Oroshi-cho, Toki 509-5292 Japan.^{☆2} Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, IHM, P.O.Box 3640, 76021 Karlsruhe, Germany.^{☆3} Advanced Industrial Science and Technology, 2266-98 Anagahora Shimoshidami Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.^{☆4} JWRI, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received April 17, 2007

SYNOPSIS

Nagata and coworkers of the Tokyo Institute of Technology have been working on the development of unique ultra high purity iron refinement technology based on an ancient Japanese iron refinement called “Tatara” method. Their findings during microwave sintering of powder metals led to the idea that rapid refinement of iron should be possible by application of 2.45 GHz microwaves instead of relying on burning of carbon for heat production. While joint experiments at the National Institute on Fusion Science (NIFS) proved that high purity iron (1% carbon concentration) with less than 10% of impurities as compared to irons from modern blast furnaces could be produced in a short time, while reducing the carbon consumption to 1/2.

In order to investigate the effect of microwave frequency, the joint experiments with and Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) have done using the samples of magnetite powder mixed with carbon powder. As a result, high quality pig iron could be made from powder samples of mixed magnetite and carbon by 30 GHz mm-waves heating in air. However, in case of heating by 2.45 GHz at similar conditions, mainly FeO was produced. Therefore, we expect that there is frequency dependence in the reduction reaction. This paper describes experimental results obtained by millimeter-wave processing.

KEY WORDS

millimeter waves, frequency effects, reduction behavior, microwave application, marking iron

1 緒 言

1990年代には、それまで不可能であると考えられていたマイクロ波加熱による金属粉末の焼結に成功したとの報告が、R.Roy 教授らのグループから出された¹⁾。溶鋳炉の効率化には、微細分を使う必要があるが、還元反応に必要な熱エネルギー供給と一酸化炭素による還元ガス流路を確保するために、微細分が使えない。東京工業大学の永田らは、問題を解決するために、この金属粉末焼結にヒントを得て、マイクロ波による熱エネルギーの供給を考えた²⁾。

鉄鉱石またはマグネタイトと炭素粉末の混合体に、周波数

2.45 GHz のマイクロ波を照射すると、低温・高酸素ポテンシャル下で、高純度の銑鉄が得られることが明らかとなっている²⁾。必要な炭素の量を求める実験によれば、マグネタイトと炭素の重量比は 89:11、化学式で示すと

に相当する炭素を加えるだけで、2% の炭素を含有する鑄鉄を得ることができた²⁾。単位重量の銑鉄を得るための炭素の消費量、つまり炭酸ガス排出量は、現代の溶鋳炉で必要とされる量の約 1/2 である。

これらの実験では、真空ポンプで排気した後、1気圧の窒素ガスを満たした雰囲気で行われた。これは、炉内の空気中の酸素量が、試料中の炭素を燃焼させる為に必要なモル数の10倍以上あるために、雰囲気ガスによって燃焼し、還元剤としての炭素の損失を防ぐためである。

しかし、核融合科学研究所とドイツのカールスルーエ研究所の共同研究では、ミリ波を加熱源に用いることで、空気中でも炭素含有量1%の高純度の銑鉄の製造に成功した。この手法では高炉製鐵よりも短時間で炭素排出量を少なくとも2/3に減らすことができる。

2 ミリ波による空気雰囲気還元実験

2.1 試料および実験方法

Fig.1に示すFZK(カールスルーエ研究センター・ドイツ)の30GHzのミリ波マルチモード加熱炉³⁾を使い、空気雰囲気中で加熱実験を行った。サンプルは、2%銑鉄になる重量比89:11の混合比でマグネタイト試薬と炭素粉末混合した。このサンプル80gを直径60mmの金属溶解用のアルミナ坩堝に入れ、その周りをアルミナ・シリカ系のファイバーで断熱し、Fig.1のミリ波加熱炉内に設置した。その様子をFig.2に示す。温度測定は、二本の熱電対を用いた。一本は、細いアルミナ

Fig.1 The compact gyrotron system at 30 GHz.

Fig.2 Experimental setup of the 30 GHz mm-wave process.

管の中に入れ、サンプル中心部に配置した。もう一本は、同じくアルミナ管の中に入れ、アルミナ坩堝近くに配置した。使用したミリ波加熱炉は、最大出力15kWで、熱電対の測温データからフィードバック制御で設定温度になるように出力制御した。炉内は、マイクロ波の均一性を得るために、真空容器の中に六角形の金属板が配置され、さらに真空容器のふたには金属製のスターラーが取り付けられている。

2.2 ミリ波による実験結果

ミリ波での加熱後のサンプルをFig.3に示す。きれいなナゲット状の銑鉄が得られた。Fig.3に示す試料断面のEDX分析では、鉄が99%、炭素が1%以下、酸素はほとんど検出限界以下であり、極めて高純度の銑鉄である。

サンプルの中心部およびアルミナ坩堝に近いサンプル表面付近の2点の温度変化をPt鞘に入ったSタイプの熱電対で計測した(Fig.4)。表面付近の温度が一定の昇温速度75°C/minになるように、ミリ波の出力をフィードバック制御し、1500°Cに達したところで10分間、その温度に保持し、空気中で自然冷却した。

Fig.4は、試料の内部と表面の温度変化を示している。表面温度1000°Cまでは、内外温度差が大きく、表面温度900°Cで、内外温度差400°Cにも達する。このことから、表面温度900°C以下では、体積加熱よりも、むしろ表面加熱が主流であるこ

Fig.3 Pig iron from the 30 GHz mm-waves process.

Fig.4 Process temperatures of a mm-wave process with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ powder and a heating rate of 70°C/min.

とを示している。ところが、内部温度が約600°Cに達した辺りから、内部温度の上昇速度が速くなり、表面温度を上回る約100°C/minに達する。

690°Cは、四酸化鉄とC、COおよびCO₂の酸化還元平衡図において、酸化鉄のギプス自由エネルギーが炭素の自由エネルギーより小さくなる温度である。酸化鉄が炭素に対する酸素の供給源、つまり酸化剤の働きをするようになる。この準安定な状態で、マイクロ波で供給されるエネルギーと炭素の酸化で生じる熱エネルギーの差が正であると、還元反応は持続して、反応部位が体積的に拡大してゆく。必要なミリ波出力は、1.3kW程度から急速に大きくなり、1080°Cで4kW程度になる。1100°C辺りで内外温度差はほとんどなくなり、再び、昇温速度が100°C/minになる。この温度域で、生成した銑鉄の粒が凝集しながら一つのナゲットを形成して行くと考えられる。SEMの倍率を上げると、Fig.5に示すような周辺が非常に小さなボイドが見えてくる。そのボイドの周りの少し黒く見える部分では、酸素の濃度が10~30%である。しかしながらボイドは、ごく一部に見られるにすぎなかった。

以上のように、ミリ波による還元では、約1%相当の炭素が空気雰囲気中の酸素と結合して焼失するだけで、ほとんどの炭素は還元剤として使われていると考えられる。

3 センチ波による還元実験

3.1 試料および実験方法

Fig.6に示す2.45 GHzのセンチ波マルチモード加熱炉で、空気雰囲気中および窒素雰囲気中で比較実験を行った。試料およびアルミナ坩堝はミリ波の場合と同じものを用いた。この炉は、2.5kWの発振器五台で、最大出力12.5kWのマイクロ波を供給する。炉の構造は、ステンレス製で六角形の構造になっている。さらに、炉内には金属製のスターラーが配置されており、ミリ波装置と似た構造になっている。Fig.7に2.45 GHzセンチ波加熱炉と30 GHzミリ波加熱炉の実験装置の概念図を示す。温度測定は、ミリ波の場合と違い、熱電対を使用するとアンテナ効果で電磁波が均一でなくなるので、赤外

Magnetit+Graphit Gyrotron (1000x)

40 μm

Fig.5 The SEM picture of sample heated by 30 GHz mm-wave process.

放射温度計を用いた。そのため、直接的な温度比較が、ミリ波とセンチ波の実験で困難である。今回の比較実験では、センチ波の場合、多様な加熱条件で加熱実験を行い、もっとも結果が良かった実験条件で、ミリ波実験の結果と比較検討した。加熱後のサンプルの分析は、XRDで行った。

3.2 センチ波による実験結果

Fig.8にセンチ波加熱装置で空気雰囲気中で加熱したサンプルの写真を示す。中央部分に、Fig.9に示すインゴットがわずかに生成したのみで、ほとんどがFeO層であった。

XRDでの分析結果でも、センチ波では主にFeOのピークが観測され、鉄に相当するピークはほとんど検出できていない。

窒素雰囲気での実験では、センチ波加熱でも高純度の銑鉄が得られた。

4 ま と め

以上の実験結果をTable 1にまとめる。これらの結果は、高周波電磁界は酸化鉄の還元において、酸素の離脱を推進する作用があることを示唆している。この作用は、周波数が高いほど強いと推定できる。

還元プロセスにマイクロ波の電場と磁場がどのような作用を及ぼしているかは、まだ十分に解明できていない。マイクロ波磁場の作用が重要であると考えているが、エネルギーがどのような経路を辿ってマグネタイト、ウスタイト、炭素に供給されるのか、大きな研究課題となっている。

この周波数帯域では、フォトンエネルギーは μeV のオーダーであり、直接に原子内の電子を励起又はイオン化することは出来ない。しかしながら、遍歴電子の相互作用などでは、マイクロ波が光子、即ち量子効果を示す可能性がある。分子さらには大質量粒子の表面に於ける量子的バンドギャップを超えるには、このオーダーのエネルギーでも可能であると考えられる。このような小さな効果がどのような過程によって累積してゆくのか、あるいは、累積することなく、結晶構造に直接的な変化をもたらすのか、その機構の解明が必要である。理論的予測の一つとして、R. Roy¹⁾らは、スピン波の励起とその結晶格子振動との結合の可能性を指摘している。

Fig.6 The microwave system at 2.45 GHz.

Fig.7 Schematic illustration of the experimental setup at 2.45 GHz and 30 GHz microwave system.

Fig.8 Sample heated by the 2.45 GHz process.

Fig.9 Small pig iron from the 2.45 GHz process.

謝 辞

酸化鉄の還元反応に対する有益なご意見をいただいた東京工業大学の永田和宏教授に厚く御礼申し上げます。

なお本研究は, 文部科学省の科研費(18070004)の助成を得たものである。

文 献

- 1) R.Roy, R.Peelamedu, L.Hutt, J.Cheng and D.Agrawal:
"Definitive experimental evidence for microwave effects: radical
new effects of separated E and H fields", Mat. Res. Innovation,
6(2002)128-140.
- 2) K.Nagata, R.Kojima, T.Murakami, M.Susa and H.Fukuyama:
"Mechanisms of Pig-iron Making from Magnetic Ore Pellets
Containing Coal at Low Temperature", ISIJ International, 41
(2001)1316-1323.
- 3) G.Link, L.Feher, M.Thumm, H.Ritzhaupt-Kleissl, R.Boehme
and A.Weisenburger: "Sintering of advanced ceramics using a
30-GHz, 10-kW, cw industrial gyrotron", IEEE Transactions
on Plasma Science, 27(2)(1999)547-554.